

PCT/NL

100492
10/520117

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 08 AUG 2003

WIPO

PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 3 juli 2002 onder nummer 1020985,

ten name van:

STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND

te Petten

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Anodegedragen brandstofcel",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 25 juli 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Uittreksel

Anodegedragen brandstofcel in het bijzonder SOFC, waarbij spanningen in het anodesubstraat gecompenseerd worden door een spanningscompensatielaag. Volgens
5 de uitvinding wordt die spanningscompensatielaag poreus uitgevoerd door het aanbrengen van een groot aantal zeer kleine openingen. Op de spanningscompensatielaag wordt een elektronengeleidende poreuze laag aangebracht.

Anodegedragen brandstofcel.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een anodegedragen brandstofcel, omvattende een anodedrager, een anodelaag, een elektrolytlaag en een kathodelaag, 5 waarbij die anodedrager aan de zijde tegenover de anodelaag van een spanningscompensatielaag is voorzien.

Een dergelijke brandstofcel is bekend uit WO 01/43524. Een dergelijke brandstofcel bestaat uit lagen van verschillende materialen met verschillende uitzettingscoëfficiënten. Tijdens de aanzienlijke temperatuurwisselingen in de cel, 10 alsmede de volumeveranderingen door de chemische omzettingen die in het anodesubstraat plaatsvinden bestaat het gevaar dat deze krom trekt. Dit maakt het vervaardigen van een celstapel bijzonder moeilijk, de vervormbaarheid en de mechanische sterkte van een dergelijke cel is zodanig laag dat recht "forceren" onherroepelijk tot breuk leidt.

15 Om dit probleem, dat vooral bij de eerste sintering van de anodedrager optreedt, te vermijden wordt in WO 01/43524 voorgesteld een spanningscompensatielaag aan te brengen. Deze spanningscompensatielaag ligt aan de zijde van de anodedrager tegenover de zijde van de anodedrager waar de anode opgebracht wordt. Door de mechanische en krimpeigenschappen daarvan in hoofdzaak gelijk uit te voeren als die 20 van de elektrolytlaag, kan kromtrekken grotendeels voorkomen worden.

Van belang is echter dat het proces in de brandstofcel onbelemmerd plaats kan vinden. Dat wil zeggen dat transport van zowel gasen als elektronen onbelemmerd plaats dient te kunnen vinden.

Daartoe wordt in de bovengenoemde PCT-aanvraag voorgesteld 25 verhoudingsgewijs grote openingen in de spanningcompensatielaag aan te brengen waardoorheen gasen kunnen bewegen. Deze openingen dienen eveneens als aandrukpunten voor een current collector. Transport van gasen dient door deze openingen plaats te vinden. Tussen de openingen is een verhoudingsgewijs grote afstand aanwezig die afhankelijk van de positie ten opzichte van het inbrengpunt van de 30 gasen gevarieerd wordt. Dit deel van de spanningscompensatielaag is gas doorlatend.

Dit betekent dat hoge eisen gesteld worden aan de nauwkeurige positionering van de spanningscompensatielaag ten opzichte van de overige delen van de brandstofcel en meer in het bijzonder de current collector. Gezien de onnauwkeurigheid betekent dit dat

de gaten in de spanningscompensatielaag waardoor de current collector zich uitstrekt, verhoudingsgewijs groot uitgevoerd dienen te worden.

De werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijke spanningscompensatielaag is gecompliceerd. Voorgesteld wordt om uitgaande van de anodedrager daarop bepaalde gebieden af te plakken en vervolgens op enigerlei wijze
5 de spanningscompensatielaag aan te brengen en vervolgens het geheel te sinteren.

Door de grote afstand tussen de gaten bestaat het nadeel dat niet langer een gelijkmatige verdeling van gassen, ionen en elektronen op de plaats van de anode verzekerd kan worden. Dit geldt in het bijzonder indien het dragende substraat
10 verhoudingsgewijs dun is. Gestreefd wordt naar verhoudingsgewijs dunne componenten om de materiaalkosten van een dergelijke cel zoveel mogelijk te verlagen.

Het is het doel van de onderhavige uitvinding de hierboven beschreven nadelen te vermijden en in een anodegedragen brandstofcel te voorzien waarbij enerzijds het
15 hierboven gesignaleerde probleem en mogelijkwerwijs kromtrekken van de anodedrager voorkomen wordt en welke anderzijds op eenvoudige wijze te produceren is en gelijkmatiger verdeling van ionen en elektronen waarborgt.

Dit doel wordt bij een hierboven beschreven anodegedragen brandstofcel verwezenlijkt doordat die spanningscompensatielaag een poreuze zich zonder
20 essentiële ontbrekingen uitstrekkende laag is en op die spanningscompensatielaag aan de zijde weg van de anodedrager een in bedrijfstoestand elektronengeleidende poreuze laag met een dikte van maximaal 100 μm is aangebracht.

Volgens de onderhavige uitvinding zijn niet langer verhoudingsgewijs grote gaten aanwezig in de spanningscompensatielaag maar strekt deze zich doorgaand uit.
25 De spanningscompensatielaag is van een groot aantal verhoudingsgewijs kleine openingen voorzien die bij voorkeur een maximale diameter van 1 mm omvatten. Meer in het bijzonder is de diameter (omgerekend naar een cirkelronde opening) ongeveer 0,4 mm. Dergelijke verhoudingsgewijs kleine openingen kunnen enige voorstelbare gedaanten hebben, maar zijn volgens een van voordeel zijnde uitvoering van de
30 uitvinding zeskantig uitgevoerd. De afstand tussen de openingen is beperkt zodat het hierboven beschreven effect van niet gelijkmatige verdeling, vooral bij dunne lagen, niet optreedt. In het bijzonder is de afstand tussen aangrenzende openingen, dat wil zeggen de "wanddikte" tussen de openingen kleiner dan 1 mm en meer in het bijzonder

ongeveer 0,3-0,5 mm en volgens een bijzonder de voorkeur hebben de uitvoering ongeveer 0,4 mm. Verrassenderwijs is gebleken dat bij toepassing van een dergelijk uitgevoerde spanningscompensatielaag krom trekken van de brandstofcel voorkomen kan worden. Met de spanningscompensatielaag volgens de uitvinding is het mogelijk
5 de afstand die het gas aflegt naar het elektrolyt zo klein mogelijk te houden. Deze afstand is bij voorkeur kleiner dan 800 μm .

De spanningcompenserende laag is bij voorkeur een zirkoonoxidelaag.

Door het aanbrengen van een verdere elektronen geleidende poreuze laag op de spanningscompensatielaag is het niet langer noodzakelijk dat de current collector
10 rechtstreeks aanligt op de spanningscompensatielaag. Een dergelijke poreuze elektronengeleidende laag is bij voorkeur een nikkel/nikkeloxidelaag met verhoudingsgewijs geringe dikte van maximaal 100 μm en meer in het bijzonder ongeveer 50 μm bij aanbrengen. Dit betekent na sinteren en reduceren een laagdikte van ongeveer 10-20 μm (nikkel). Door het aanbrengen van een dergelijke verdere
15 elektronen geleidende laag kan het aantal contactpunten door de spanningscompensatielaag aanzienlijk vergroot worden.

De verschillende componenten waaruit de brandstofcel opgebouwd is, kunnen alle in de stand der techniek bekende componenten zijn. Hetzelfde geldt voor de wijze van vervaardigen van de brandstofcel. In het algemeen zal eerst de anode (inclusief
20 drager en elektrolyt) gesinterd worden bij een verhoudingsgewijs hoge temperatuur waarna de kathode opgebracht wordt en vervolgens sinteren bij een enigszins lage temperatuur plaatsvindt. Het is echter ook mogelijk in een groter aantal stappen of kleiner aantal stappen de brandstofcel of elektrochemische cel volgens de uitvinding te vervaardigen. Bij het op de hierboven beschreven wijze produceren van de
25 electrochemische cel wordt na het voorzien in de anodedrager en het daarop aanbrengen van de anodelaag, eventuele hulplaag en elektrolyt aan de andere zijde van het anodesubstraat de spanningscompensatielaag opgebracht. Volgens de onderhavige uitvinding vindt dit opbrengen met een druktechniek en meer in het bijzonder met een zeefdruktechniek plaats. Daardoor is het mogelijk bij de zeer geringe laagdiktes een
30 zeer regelmatig verspreid patroon van zeer kleine openingen aan te brengen. Bovendien is een dergelijke zeefdruktechniek bijzonder eenvoudig uit te voeren en is het niet langer noodzakelijk bepaalde delen van het anodesubstraat af te plakken en dergelijke. Na het opbrengen van de spanningscompensatielaag met enigerlei druktechniek wordt

vervolgens de nikkeloxidelaag of andere laag die na sinteren poreus is en elektronengeleidend aangebracht. Vervolgens kan het hierboven beschreven samenstel gesinterd worden bij een temperatuur van ongeveer 1400°C. Vanzelfsprekend is het eveneens mogelijk om uitgaande van de anodedrager de volgorde van het opbrengen van de verschillende lagen enigszins te variëren.

De met het zeefdrukken te verkrijgen vorm van de kleine openingen in de spanningscompensatielaag kan elk in de stand der techniek bekende vorm omvatten. Bij voorkeur wordt een en ander met een regelmatig honingraadpatroon verwezenlijkt.

Gebleken is dat met een boven beschreven cel het probleem van kromtrekken van de anodedrager opgelost kan worden terwijl anderzijds bij een eenvoudige productiemethode eenvoudig samenvoegen van de celcomponenten verwezenlijkt kan worden en gelijkmatige verdeling van gassen, elektronen en ionen over de anodedrager gegarandeerd is.

De uitvinding zal hieronder nader aan de hand van een in de tekening afgebeeld uitvoeringsvoorbeeld verduidelijkt worden. Daarbij tonen:

Figuur 1 schematisch in dwarsdoorsnede de verschillende lagen van de anodegedragen brandstofcel volgens de uitvinding; en

Figuur 2 in bovenaanzicht de spanningscompenserende laag direct na het aanbrengen daarvan op het anodesubstraat.

In fig. 1 is met 1 de brandstofcel volgens de onderhavige uitvinding afgebeeld. Deze is in het geheel met 1 aangegeven en bestaat uit een anodedrager 2. Dit anodesubstraat kan enig in de stand der techniek bekend materiaal bevatten, zoals poreus NiO/YSZ.

Daarop is de eigenlijke anode (hulp)laag 3 aangebracht. Vanzelfsprekend kan deze laag 3 weggelaten worden. Met 4 is een elektrolytlaag aangegeven. Daarop wordt de kathode aangebracht die met 5 aangegeven is. Dit is slechts schematisch en deze kathode kan uit een groter aantal lagen bestaan.

De anodedrager 2 is aan de andere zijde voorzien van een spanningscompensatielaag 6. Deze is zonder grote openingen uitgevoerd en bijvoorbeeld door zeefdrukken op anodedrager 2 aangebracht. Tijdens het zeefdrukken worden zeer kleine openingen met een (betrokken op cirkel) diameter van 1 mm of minder aangebracht. Deze spanningscompensatielaag bestaat bij voorkeur uit een materiaal met thermische en mechanische eigenschappen overeenkomende met die van

het materiaal van laag 4. Dat wil zeggen, indien bij verhitten of afkoelen of bij chemische omzettingen spanningen ontstaan tussen substraat 2 en laag 4 zullen precies dezelfde spanningen ontstaan tussen substraat 2 en laag 6 waardoor voorkomen wordt dat substraat krom trekt.

- 5 Op laag 6 is een poreuze elektronengeleidende laag aangebracht zoals een laag nikkeloxide die bij sinteren en reduceren omgezet wordt in poreus nikkel. De dikte van een dergelijke laag is bij aanbrengen kleiner dan 100 μm , bij voorkeur ongeveer 50 μm , zodat bij sinteren een laagdikte van 10-20 μm resulteert.

De porositeit van laag 6 is bij voorkeur 40%.

- 10 Vanzelfsprekend vallen eveneens componenten of verscheidene samengenomen componenten met bijzondere eigenschappen die ontstaan tijdens de productie van de hierboven beschreven brandstofcel binnen het bereik van de onderhavige uitvinding. Dat wil zeggen, de rechten worden gevraagd voor een samenstel bestaande uit een anode gedragen cel, voorzien van een spanningscompensatielaag volgens de uitvinding,
15 al dan niet in combinatie met de daarop aangebracht elektronengeleidende laag, zowel in groene als gesinterde toestand.

Tegen laag 7 drukt een zeer schematisch aangegeven current collector

- 20 In fig. 2 is in bovenaanzicht laag 6 getoond na het door zeefdrukken opbrengen op laag 2. Daaruit blijkt duidelijk het zeer regelmatige hexagonale patroon van de zich door laag 6 uitstrekkende openingen die substraat 2 en laag 7 verbinden.

Hoewel de uitvinding hierboven aan de hand van een voorkeursuitvoeringsvoorbeeld is beschreven, zal begrepen worden dat daaraan talrijke wijzigingen aangebracht kunnen worden, zonder daarbij buiten het bereik van de onderhavige uitvinding te geraken, zoals beschreven in de conclusies.

Conclusies

1. Anodegedragen brandstofcel (1), omvattende een anodedrager (2), een anodelaag (3), een elektrolytlaag (4) en een kathodelaag (5), waarbij die anodedrager (2) aan de zijde tegenover de anodelaag van een spanningscompensatielaag (6) is voorzien, met het kenmerk, dat die spanningscompensatielaag (6) een poreuze zich zonder essentiële ontbrekingen uitstrekkende laag is en op die spanningscompensatielaag aan de zijde weg van de anodedrager een in bedrijfstoestand elektronengeleidende poreuze laag met een dikte van maximaal 100 μm is aangebracht.
2. Brandstofcel volgens conclusie 1, waarbij de elektronengeleidende laag in bedrijfstoestand een dikte van 10-20 μm omvat.
3. Brandstofcel volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij die elektronengeleidende laag (7) een nikkel/nikkeloxidelaag omvat.
4. Brandstofcel volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de spanningscompensatielaag voorzien is van een regelmatig gatenpatroon zich uitstrekkend van het substraat naar de elektronengeleidende laag, waarbij die gaten een inwendige opening van maximaal 1 mm omvatten.
5. Brandstofcel volgens conclusie 4, waarbij die gaten zeskantig zijn.
6. Brandstofcel volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij die spanningscompensatielaag een porositeit van ten hoogste 40% omvat.
7. Werkwijze voor het vervaardigen van een anodegedragen brandstofcel, omvattende het vervaardigen van een anodedrager met daarop aangebracht de anode en elektrolyt, het daarop aanbrengen van de kathodelaag, gevolgd door het sinteren van het zo verkregen samenstel, waarbij het vervaardigen van de anodedrager omvat het voorzien in een groen substraat, het daarop aanbrengen van de anodelaag en een elektrolyt waarbij het substraat aan de zijde weg van de anodelaag een spanningscompensatielaag wordt aangebracht, met het kenmerk, dat die

spanningscompensatielaag zich ononderbroken uitstrekkend over het substraat wordt
aangebracht en daarop na sinteren een elektronengeleidende poreuze laag wordt
aangebracht waarna het substraat en de daarop aangebrachte laag aan een
sinterbehandeling onderworpen worden.

5

8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij die sinterbehandeling bij 1300-1400°C
wordt uitgevoerd.

9. Werkwijze volgens een van de conclusies 7 of 8, waarbij die

10 spanningscompensatielaag door zeefdrukken op dat substraat wordt aangebracht.

10. Werkwijze volgens een van de conclusies 7-9, waarbij die
spanningscompensatielaag van zich door die laag uitstrekkende openingen met een
maximumafmeting van 1 mm voorzien wordt.